

CAPÍTULO 7

ELETROQUÍMICA

SUMÁRIO

7.1 Introdução	216
7.2 Forma de condução	217
7.2.1 Condução metálica ou eletrônica	217
7.2.2 Condução eletrolítica ou iônica	219
7.3 Reações espontâneas e célula galvânica (pilha)	220
7.4 Descrição da célula galvânica	221
7.5 Diagramas de célula (representação)	223
7.6 Tipos de eletrodos nas células galvânicas	223
7.6.1 Eletrodo metal-íon metálico	223
7.6.2 Eletrodo gás-íon	223
7.6.3 Eletrodo de “óxido-redução” inerte	224
7.6.4 Eletrodos de metal-ânion de sal insolúvel	225
7.6.5 Eletrodos de membrana	226
7.7 Tensão de célula e espontaneidade	226
7.8 Potencial padrão de um eletrodo	227
7.9 A relação entre Eletroquímica e Termodinâmica: Energia livre, tensão de célula e equilíbrio	230
7.9.1 A equação de Nernst: influência da concentração e da temperatura no potencial de célula	232
7.10 Algumas pilhas comerciais	232
7.10.1 Pilhas “secas” de Zn-Carbono (não é tão seca)	233
7.10.2 Pilha alcalina	234
7.10.3 Pilha de óxido de prata	234
7.10.4 Bateria de mercúrio	234
7.10.5 Células secundárias (que podem ser recarregadas)	235
7.10.6 Pilha de Ni-Cd	236
7.10.7 Pilhas de combustível	237
7.11 Células eletrolíticas	238

7.11.1 Reações não-espontâneas e células eletrolíticas	238
7.11.2 Eletrólise	239
7.11.3 Aspectos quantitativos da eletrólise	240
7.11.3.1 Leis de Faraday para a eletrólise	240
7.11.4 Unidades e relações usadas em Eletroquímica	241
7.11.5 Aplicações práticas da eletrólise	241
7.12 Descrição de Algumas Eletrólises	242
7.12.1 Eletrólise do cloreto de sódio fundido (NaCl(l))	242
7.12.2 Eletrólise da salmoura (NaCl _(aq))	244
7.12.3 Eletrólise do CuSO ₄ (sal aquoso)	246
7.12.4 Eletrólise do CuCl ₂	246
7.12.5 Eletrólise do HCl.....	247
7.12.6 Eletrólise do sulfato de sódio Na ₂ SO ₄	247
7.12.7 Eletrólise do H ₂ SO ₄	247
7.12.8 Eletrólise do alumínio	248
7.12.9 Eletrólise do magnésio	249
7.12.10 Eletrólise do cobre.....	250
7.13 Referências bibliográficas do capítulo.....	251

7 ELETROQUÍMICA

Objetivos deste capítulo

Finalizado o capítulo, o aluno será capaz de:

- definir conceitos como eletrólise, ponte salina e potencial padrão do eletrodo;
- estabelecer as diferenças entre células galvânicas e eletrolíticas;
- explicar o mecanismo de reações redox em células eletroquímicas;
- descrever abreviadamente as células galvânicas através dos diagramas de célula;
- entender o conceito eletrólise e dar exemplos práticos;
- aplicar as Leis de Faraday;
- verificar a importância da equação de Nernst e usá-la para medir a concentração de íons em solução.

7.1 Introdução

A matéria é composta de partículas eletricamente carregadas, portanto não é surpreendente a possibilidade de converter energia elétrica em energia química e vice-versa. Embora a discussão sobre a natureza da energia elétrica pertença ao campo da Física, certos aspectos da produção e usos da mesma competem à Química e mais propriamente à Físico-Química. Assim, a Eletroquímica trata do estudo da participação de energia elétrica em transformações químicas nas células eletrolíticas, assim como da conversão de energia química em energia elétrica nas células galvânica (nas pilhas ou baterias).

As células eletroquímicas podem ser células galvânicas ou células eletrolíticas. Na eletrólise, a passagem de uma quantidade suficiente de eletricidade através de uma solução produz-se uma reação não-espontânea, desta forma pode-se produzir Na(s) e Cl₂(g) a partir do NaCl(l). Assim como o sódio, o alumínio, o magnésio e o cobre, são metais obtidos industrialmente por eletrólise. Nas pilhas, através de uma reação espontânea, produz-se uma quantidade de eletricidade capaz de acender uma lâmpada ou fazer funcionar um pequeno motor. É difícil imaginar algum aparato eletrônico que funcione sem uma pilha, desde um relógio de pulso, uma lanterna, uma calculadora e até os celulares. A indústria automobilística usa em larga escala baterias de chumbo. Não podemos deixar de mencionar a grande importância e ascensão das células de combustível, nas quais produz-se energia elétrica e térmica a partir das reações eletroquímicas do hidrogênio com o oxigênio sem que ocorra a combustão, despontando como uma alternativa promissora para produzir energia a partir de fontes de energia limpa como rios, energia nuclear e energia solar. Deve-se lembrar também de que algumas vezes, a formação de uma célula galvânica é a responsável pela corrosão observada na junção de dois metais diferentes.

Pode-se citar ainda, a importância da eletroquímica em pesquisas médicas e biomédicas, áreas da ciência cujos cientistas estudam as reações eletroquímicas em células vivas. Os bioquímicos estão interessados na natureza elétrica dos impulsos nervosos e especialmente de aqueles animais que, como a enguia,

transformam energia química em elétrica com suficiente potência para dar um respeitável choque nos seus inimigos.

7.2 Forma de condução

7.2.1 Condução metálica ou eletrônica

A corrente elétrica é um fluxo de partículas carregadas. Essas partículas podem ser idênticas como em um metal onde os elétrons de valência (chamados elétrons livres) se movimentam a através da rede cristalina de cátions vibrando - neste caso o processo é chamado de condução eletrônica ou condução metálica. Entretanto, com frequência, participam do processo de condução duas ou mais classes de partículas, como em uma solução eletrolítica, na qual se movimentam os íons de ambos sinais - neste caso o processo é chamado de condução iônica ou eletrolítica. Uma das principais características dos sólidos metálicos é a facilidade de transportar corrente. À temperatura ambiente, os cernes iônicos positivos num cristal de um condutor metálico vibram em torno das respectivas posições de equilíbrio e têm, portanto, energia cinética. Os elétrons livres trocam continuamente energia com os íons da rede através de colisões elásticas e inelásticas. Como não há um campo elétrico exterior, o movimento dos elétrons é aleatório; e como não há movimento preferencial dos elétrons numa dada direção não há uma corrente elétrica global. Se for aplicado um campo elétrico de intensidade E ao condutor, os elétrons serão acelerados até uma determinada velocidade no sentido oposto ao do campo aplicado. Os elétrons colidem periodicamente com os cernes iônicos na rede e perdem energia cinética. Este é o mecanismo da condução elétrica que você estudará detalhadamente das disciplinas Física e Materiais Elétricos (Engenharia Elétrica). Aqui apresentaremos apenas alguns conceitos introdutórios.

A região do espaço onde existe uma força elétrica recebe o nome campo elétrico, E . Essa força elétrica que permite que cargas se movimentem, pode ser uma fonte qualquer de corrente contínua (um gerador ou uma bateria). Quando um campo é aplicado a um metal, elétrons migram e são os portadores de carga negativa. O condutor mantém a neutralidade elétrica porque os elétrons que saem de uma região são substituídos por elétrons que migram de outra região por unidade de tempo.

Assumindo o modelo do gás de elétrons, na prata metálica, por exemplo, os íons Ag^+ estão fixos nas suas posições de equilíbrio ao menos que sejam submetidos a uma grande tensão, entretanto existe uma população de elétrons praticamente livres quanto à direção de suas velocidades (que forma a nuvem eletrônica) que possuem elevada energia cinética. Desta forma a condutividade metálica seria elevadíssima se não existisse o efeito da resistência, R . A resistência é devida ao movimento vibracional dos íons da rede cristalina que aumenta ao aumentar a temperatura do sólido, e conseqüentemente a condutividade do metal diminui.

A Lei Ohm é aquela que relaciona o fluxo de corrente I , ou a passagem de corrente com o tempo através de um circuito, com uma determinada resistência, R e com uma voltagem, V da seguinte forma:

$$V=RI, \quad (7.1)$$

sendo as unidade destas grandezas no SI: V em volts ou V (J/C), R em ohm ou Ω (V/A) e I em ampere ou A (C/s).

A quantidade de eletricidade ou número de cargas que passam por uma determinada seção reta por segundo é dada por:

$$Q=It, \quad (7.2)$$

onde Q, a carga transportada, é expressa em Coulomb, C. Como as resistências em série se somam, a resistência de um condutor incrementa com o comprimento e diminui com a área. Como resultado, podemos escrever uma outra propriedade mais característica dos condutores e independente da geometria, esta é a resistividade ρ , obtida por

$$\rho = \frac{RA}{L}. \quad (7.3)$$

ρ é expressa em ohm.m ($\Omega.m$), A é a área da seção perpendicular ao passo da corrente (m^2) e L representa a distância entre dois pontos entre os quais a voltagem é medida, é dada em metro, sendo. Combinado eq.(7.1) e eq.(7.3):

$$\rho = \frac{VA}{IL}. \quad (7.4)$$

Podemos assim obter outra propriedade igualmente importante, a condutividade σ , que por definição é

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Na fig. 7.1, é apresentado um esquema de um circuito usado para medir a condutividade, σ . Aqui as dimensões da amostra se relacionam aquelas da eq. (7.3).

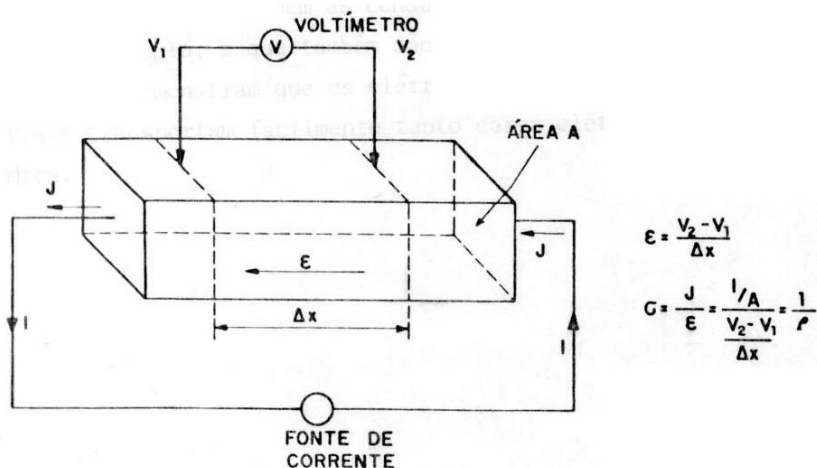


Figura 7.1 - Medida da condutividade elétrica em uma amostra de seção transversal A e comprimento Δx .

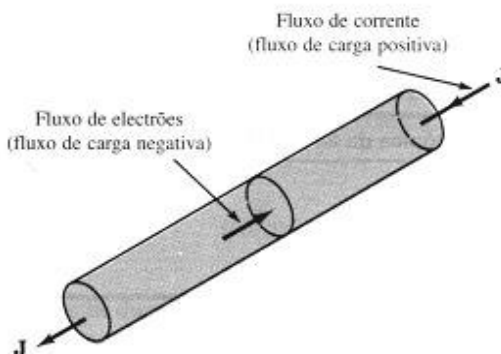


Figura 7.2 - Representação esquemática do fluxo de cargas em um condutor.

O fluxo de cargas em um condutor é representado esquematicamente na fig. 7.2. Aqui, a densidade de corrente, ou a corrente por unidade de área do condutor é representada por J ,

$$J = \frac{A}{l}, \quad (7.5)$$

ou

$$J = \frac{E}{\rho}, \quad (7.6)$$

ou ainda

$$J = \sigma E, \quad (7.7)$$

considerando eq. (7.4) e $E = \frac{V}{L}$. A densidade de corrente J é dada em $C/s.m^2$ ou A/m^2 .

7.2.2 Condução eletrolítica ou iônica

Para que uma solução seja considerada condutora de eletricidade a mesma deve ser capaz de permitir que cargas internas movam-se de um ponto a outro com a finalidade de completar o circuito.

Nas soluções de eletrólitos, os portadores de carga têm liberdade de movimento, cada íon experimenta um movimento oposto à carga do eletrodo. Na condução eletrolítica ocorrem reações químicas de oxidação-redução no instante em que os íons do líquido entram em contato com os eletrodos. Assim, ocorre uma oxidação do ânodo e uma redução do cátodo. Na condução eletrolítica, diferente da condução metálica, o aumento da temperatura geralmente aumenta a condutividade da solução. Isto porque nessas soluções, não apenas a energia cinética média dos íons aumenta com o aumento da temperatura, mas também a viscosidade do dissolvente diminui e, portanto os íons podem mover-se com maior velocidade e melhorar a condutividade.

Exercício 7.1: Descreva a diferença entre condução metálica e condução eletrolítica.

Exercício 7.2: Construa uma tabela comparativa das condutividades de alguns líquidos e alguns metais.

Para medir a condutividade de uma solução eletrolítica, pode ser usada uma pilha de condutividade para medir a resistência da mesma mediante um esquema em ponte de Wheatstone como aquele ilustrado na fig. 7.3.

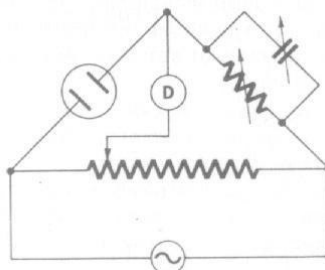


Figura 7.3 - Ponte de Wheatstone para a medida da resistência de eletrólitos.

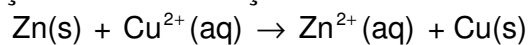
Para esta experiência não deve empregar-se corrente contínua já que a transferência de cargas na solução e nas reações nos eletrodos polarizaria rapidamente a pilha mudando a resistência aparente. Uma corrente alternada entre 60 a 1000Hz é adequada. Em DUFFEY,1965, você encontrará maiores detalhes sobre estas medidas.

7.3 Reações espontâneas e célula galvânica (pilha)

Reações espontâneas acontecem em células eletroquímicas. Entretanto, estas reações podem ocorrer em outros tipos de células, tais como:

- concentração (diluição e expansão);
- precipitação;
- neutralização (pilhas, concentração, neutralização, redox);
- reações redox.

Considere a reação de óxido-redução:



A reação ocorre espontaneamente quando mergulhamos uma barra de zinco metálico em uma solução aquosa de CuSO_4 .

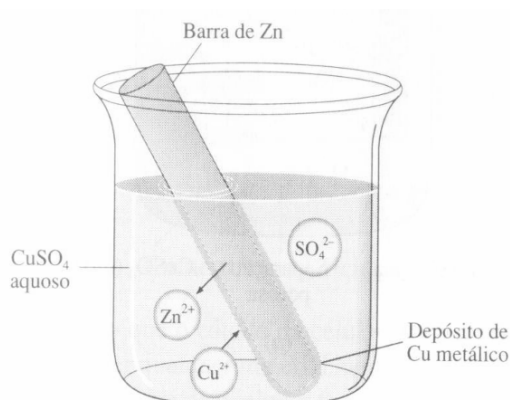
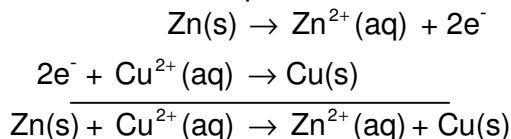


Figura 7.4 - Reação espontânea: $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$.

Observa-se:

- depósito escuro sobre a superfície de Zn (Cu(s));
- mudança de cor da solução (íons $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ são consumidos);
- Zn metálico corrói lentamente (o eletrodo é consumido).

O zinco sólido é oxidado e os íons cúpricos são reduzidos:



A tendência mostrada pela reação depende apenas da natureza, estados e concentrações de reagentes e produtos. A reação ocorre enquanto são fornecidas condições para que os elétrons se transfiram do Zn(s) para $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$.

7.4 Descrição da célula galvânica

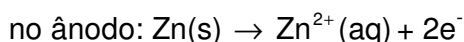
Os componentes de uma célula galvânica, pilha ou bateria como aquela mostrada na fig. 7.5(a) são:

- os compartimentos: as duas metades da célula;
- os eletrodos: superfícies onde ocorrem as reações;
- as semi-pilhas: cada eletrodo e o meio onde está imerso;
- o circuito externo: circuito elétrico que conecta os eletrodos e permite o escoamento de elétrons através do circuito;

Como observado na fig. 7.5(a):

- no eletrodo de cobre ocorre a redução (cátodo) e
- no eletrodo de zinco ocorre a oxidação (ânodo).

As semi-reações são:



Neste processo uma vez que no eletrodo de zinco liberam-se elétrons que no eletrodo de cobre reduzem íons cobre, fazendo com que átomos de Cu se depositem sobre a superfície do eletrodo de cobre, ocorre eletrodeposição. Ao mesmo tempo pode obter-se como consequência das semi-reações:

- diferença de potencial elétrico ou tensão em volts (V) (verificada com a introdução de um voltímetro);
- incandescência de filamento (verificada com a introdução de uma lâmpada);
- trabalho elétrico (introdução de um motor).

A finalidade da separação mediante o material poroso é:

- manter íons cúpricos afastados do ânodo, para o escoamento de elétrons pelo circuito externo, e
- permitir a migração dos íons entre os compartimentos (a corrente elétrica completa o circuito).

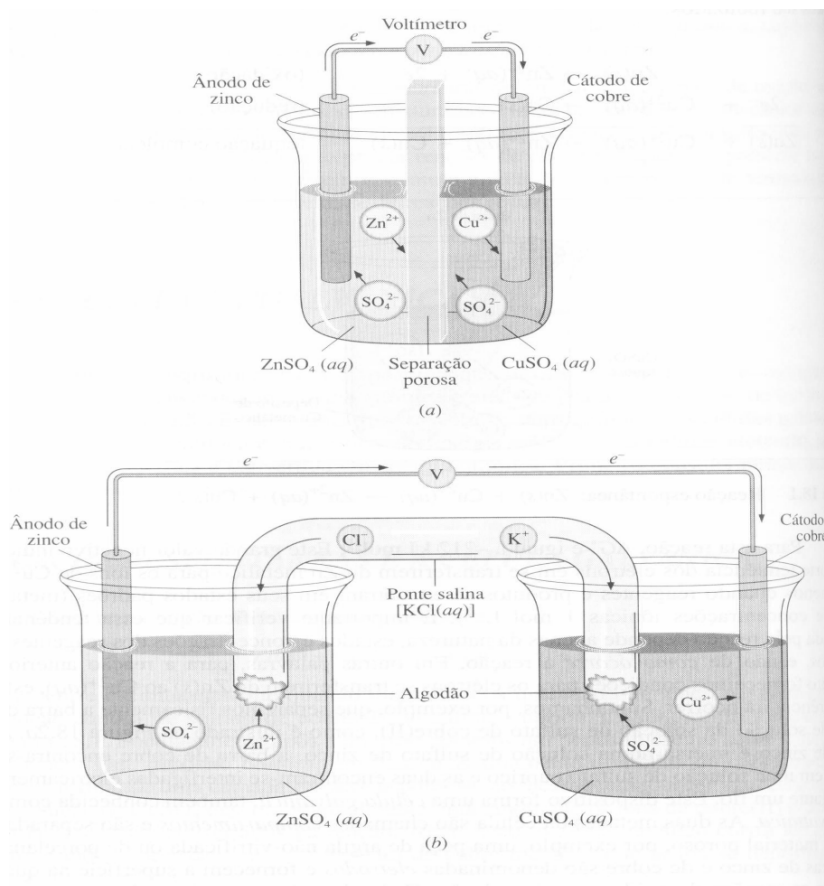


Figura 7.5 - Célula galvânica: duas versões: (a) com separação porosa e (b) com ponte salina.

Uma maneira alternativa de se construir uma pilha é introduzindo uma ponte salina, como é mostrado na fig. 7.5(b). A ponte salina consiste de um tubo de vidro em U contendo gelatina saturada com solução de eletrólito (NH_4NO_3 , KCl , KNO_3 , por exemplo). O fluxo do fluido para fora da ponte salina é evitado colocando algodão nas extremidades. Uma vez que as duas semi-pilhas são acopladas à ponte salina e ligados os eletrodos a um amperímetro, verifica-se imediatamente que reações químicas estão ocorrendo. A barra de zinco começa a dissolver-se e a barra de cobre apresenta um precipitado marrom escuro. O amperímetro indica o fluxo de elétrons do Zn ao eletrodo de cobre. A solução de Zn fica mais concentrada com Zn^{2+} havendo uma tendência ao acúmulo de cargas positivas deste lado da célula e do outro lado, a solução de cobre ao ficar mais diluída pela reação dos íons cúpricos Cu^{2+} com os elétrons que chegam pelo eletrodo de cobre, tende a produzir-se um acúmulo de cargas negativas de íons SO_4^{2-} . Esta atividade continua enquanto a conexão elétrica e a ponte salina sejam mantidas e enquanto permaneçam visíveis as quantidades de reagentes.

Podemos a partir deste processo, resumir as funções da ponte salina:

- separar fisicamente os compartimentos eletródicos;
- evitar o acúmulo de cargas em qualquer um dos compartimentos, permitindo a saída de íons negativos da semi-célula de cobre, difundir-se através da ponte salina e entrar na semi-célula de zinco e vice versa;
- reduz o potencial de junção líquida;

- prover a continuidade elétrica, pelo escoamento de íons (fig. 7.5(b), escoamento lento de Zn^{2+} e SO_4^{2-}).

Assim, a ponte salina não participa quimicamente das reações da pilha, mas é necessária para seu funcionamento.

7.5 Diagramas de célula (representação)

A pilha formada pelo eletrodo $Zn | Zn^{2+}(aq) (1M)$ e $Cu | Cu^{2+}(aq) (1M)$ tem a representação:



O símbolo $|$ representa as interfaces ou junções. Nesta representação, o ânodo é colocado à esquerda. Quando existe ponte salina, tem-se o símbolo $||$. É mostrada a seguir a fórmula completa do soluto em cada compartimento incluindo a concentração:



7.6 Tipos de eletrodos nas células galvânicas

7.6.1 Eletrodo metal-íon metálico

Os eletrodos são freqüentemente metais ativos na operação da célula, ou seja, os eletrodos são dissolvidos ou formados a medida que as reações avançam. Este é o caso do eletrodo de metal em contato com seus íons presentes em solução.

Exemplo 1: Os eletrodos de $Ag(s)$ imersos em solução de $AgNO_3$, atuando como anodo ou como cátodo. Os diagramas de célula respectivos são:

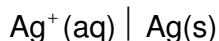
- empregado como ânodo:



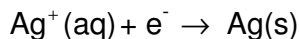
a semi-reação de ânodo:



- empregado como cátodo:



a semi-reação de cátodo:

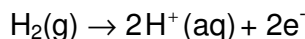


Exemplo 2: Os eletrodos de cobre-íon cúprico e zinco-íon da pilha de Daniel.

7.6.2 Eletrodo gás-íon

Chamado eletrodo gasoso. Neste tipo de eletrodo emprega-se um gás em contato com seu íon (cátion ou ânion) em solução. O eletrodo é constituído por uma solução (por exemplo, HCl 1M) na qual se borbulha gás (o $H_2(g)$ a 1atm). O contato elétrico é feito mediante um metal inerte, aqui o gás $H_2(g)$ é suportado por uma barra de platina que possui a propriedade de absorver e fixar o gás na superfície. Ou seja, a superfície metálica fica saturada de gás (hidrogênio). A superfície do

eletrodo serve como local onde as moléculas do gás podem ser transformadas em próton pela reação:



Dependendo da direção da reação global da célula, também é possível a ocorrência do processo inverso. A platina permanece inalterada e serve para fornecer ou remover elétrons na medida que isso for necessário.

Para aumentar a velocidade das reações de redução ou oxidação, aumenta-se a área superficial do eletrodo gasoso pela deposição de Pt finamente dividida (negro de platina) que catalisa a reação (eletrodo de platina platinizada).

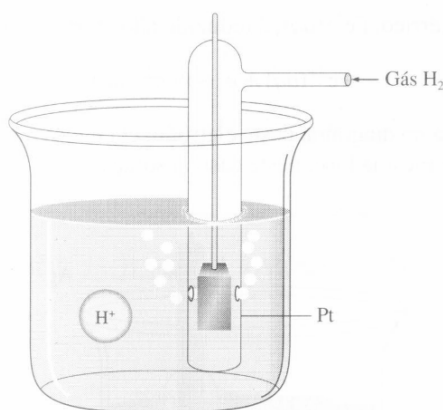
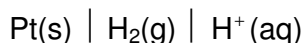


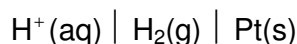
Figura 7.6 - Eletrodo de hidrogênio.

O diagrama de célula do eletrodo gás-íon seria:

- atuando como ânodo:

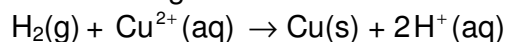


- atuando como cátodo:



Na fig. 7.6, podemos ver o conjunto quando opera com uma semi-célula de cobre, neste caso o $\text{H}_2(\text{g})$ é borbulhado sobre $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$.

A reação global referente à figura seria



7.6.3 Eletrodo de “óxido-redução” inerte

Neste tipo o eletrodo permanece inalterado pela reação efetiva. Este deve ser feito de material inerte. A platina e o C (grafite) são as substâncias usadas como eletrodo. Este pode ser um fio metálico em contato com uma solução de uma substância em dois estados de oxidação diferentes. Este eletrodo não participa da reação, nem fornece íons para a solução nem reduz seus próprios íons. Exemplo: eletrodo férrico-ferroso funcionando como cátodo (ver fig. 7.7):



Mesma fase Fe III e Fe II. No eletrodo de platina os íons férrico, Fe^{3+} , adquirem elétrons e tornam-se ferrosos, Fe^{2+} , enquanto que o eletrodo permanece inalterado. À medida que a célula trabalha, o cobre metálico é oxidado e o íon férrico reduzido:

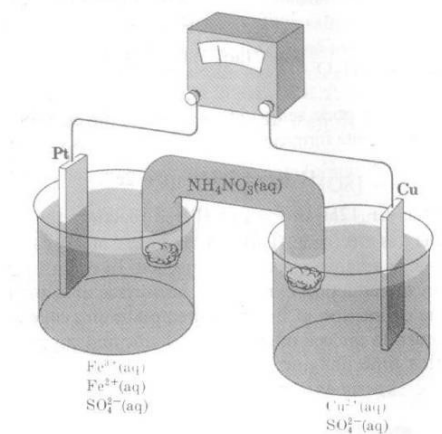
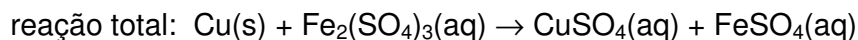
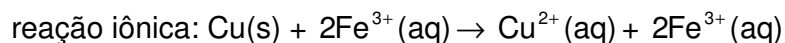
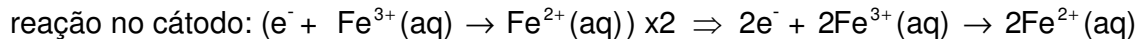
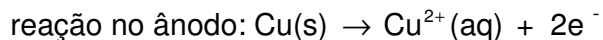


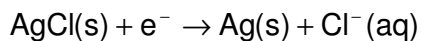
Figura 7.7 - Célula galvânica cuja semi-célula da esquerda usa uma placa de platina como um eletrodo sensor inerte.

7.6.4 Eletrodos de metal-ânion de sal insolúvel

Eletrodo metal-ânion de sal solúvel. Neste eletrodo, um metal se encontra em contato com um dos seus sais insolúveis e, ao mesmo tempo, com uma solução que contém o ânion do sal. Um exemplo é dado pelo eletrodo de prata-cloreto de prata, cujo diagrama como cátodo é:



e para o qual a semi-reação catódica



Neste eletrodo um fio de prata é coberto por uma pasta de cloreto de prata e imerso em uma solução que contenha os íons cloreto, como é visto na fig. 7.8.

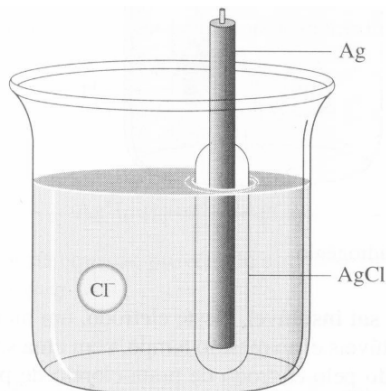


Figura 7.8 - Eletrodo de prata-cloreto de prata.

7.6.5 Eletrodos de membrana

Há muitos anos atrás, verificou-se que uma membrana fina de vidro, que separa duas soluções de pH diferentes, desenvolve uma diferença de potencial entre as suas superfícies. Essa diferença de potencial varia com o pH de uma das soluções, exatamente da mesma maneira como varia o potencial do eletrodo de hidrogênio com o pH. Uma membrana dessas é incorporada na extremidade de um sistema denominado eletrodo de vidro, que hoje é utilizado universalmente como um medidor de pH. O outro eletrodo, muitas vezes, é o eletrodo de calomelano (nome antigo do Hg_2Cl_2 , cloreto de mercúrio I ou cloreto mercurioso). O diagrama da célula é



Como com o eletrodo de hidrogênio, o pH da solução desconhecida é diretamente proporcional à tensão da célula:

$$\text{pH} = \frac{\mathcal{E}_{\text{célula}}}{0,0592} - \text{constante}$$

A fig. 7.9 apresenta um eletrodo de vidro e um de calomelano imerso numa solução desconhecida. Os eletrodos encontram-se ligados a um medidor de pH que é um voltímetro digital de alta resistência interna, o que praticamente impede a passagem de corrente. A escala do medidor é graduada, diretamente, em unidades de pH.

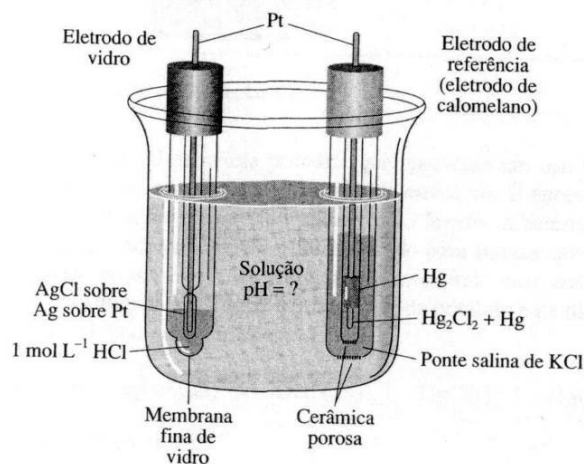


Figura 7.9 - Eletrodos do medidor de pH.

7.7 Tensão de célula e espontaneidade

Um voltímetro ligado a uma célula galvânica fornece a diferença de potencial (tensão) gerada entre os eletrodos (ver fig. 7.10), mas como saber quem é o ânodo e quem é o cátodo? Para ilustrar, imaginamos uma célula formada por eletrodos A^+ e B-B^+ ligados por uma ponte salina. Qual é o diagrama de célula?



ou



Para determinar qual dos eletrodos é o ânodo ligamos “-”A e “+”B. Tensão positiva indica que o eletrodo A é carregado com carga negativa e o B com carga positiva.

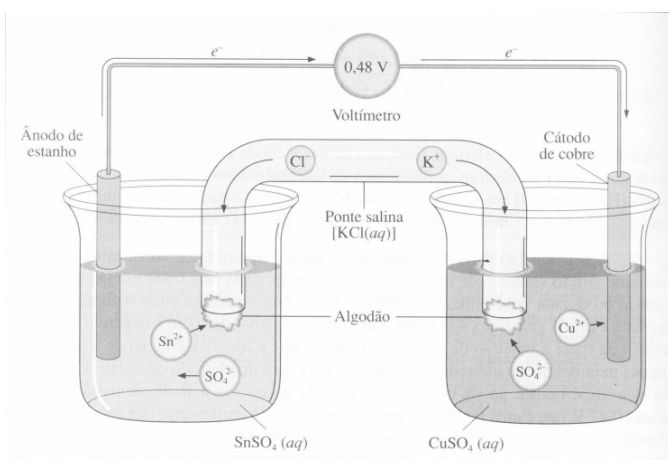
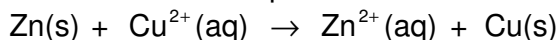


Figura 7.10 - Célula galvânica de estanho-cobre ligada a um voltímetro.

Conclusões:

- O eletrodo A é o ânodo.
- O diagrama de célula correto é o da primeira alternativa.
- O potencial (+) está associado com uma reação espontânea, e uma tensão negativa é associada a uma reação não-espontânea.

Assim, a reação da célula de Daniell é espontânea:



Se os íons cúpricos e Zn estiverem a uma concentração de 1 mol/L, a 25°C, a força eletromotriz é +1,10V.

A tendência mostrada pela reação depende da natureza, dos estados físicos e concentrações de reagentes e produtos e não de como ocorre (ex. quantidades, tamanho e forma dos béquers, tubos U, quantidade de energia elétrica, etc.). A reação ocorre independentemente de ter ou não uma célula.

7.8 Potencial padrão de um eletrodo

O voltímetro ligado a uma célula galvânica fornece a diferença de potencial (ddp), dessa célula, mas cada eletrodo possui o seu potencial. Assim a tendência do eletrodo sofrer oxidação ou redução depende de seu potencial. O potencial de um eletrodo é o número, medido em volts, que indica a tendência do processo em ocorrer no sentido em que está escrito.

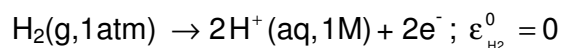
Seria útil se tivéssemos as tensões de varias semi-reações - os chamados potenciais absolutos - que somados algebricamente forneceriam o potencial de célula de grande numero de razões de oxido-redução, o que nos levaria a avaliar a tendência das mesmas ocorrerem. Infelizmente a tensão produzida por um eletrodo não pode ser medida diretamente (qualquer pilha galvânica envolve duas semi-reações). Obtém-se o potencial da semi-reação medindo-se a tensão de um eletrodo em relação a outro ao qual é atribuído arbitrariamente um valor zero. Este procedimento é completamente análogo à escolha de Greenwich (Inglaterra) como a

longitude zero ou o nível do mar como altitude zero, pois apesar de somente poder ser medidas diferenças de longitude e altitude, ao atribuir a um determinado ponto uma longitude definida todos os outros pontos também assumem valores definidos.

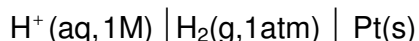
Assim, por convenção internacional, atribui-se à semi-reação H_2 (gás-íon) o potencial zero. O eletrodo-padrão de hidrogênio é válido quando reagentes e produtos estão nas condições padrão: temperatura de 25°C , pressão de 1atm e concentração molar da solução do íon $[M^+] = 1\text{M}$, igual a 1molar. A condição padrão é análoga à medida de entalpia padrão ou calor de reação de um elemento a partir dele mesmo,

$$\Delta H_f^0 = 0.$$

Como mostrado no ítem 7.6.2 o diagrama de célula e as semi-reações para o eletrodo de hidrogênio, atuando como ânodo são:



Atuando como cátodo:



Também por convenção internacional, potencial do eletrodo significa potencial de redução. Assim, na tabela 7.1, todas as reações estão escritas como reduções. O potencial padrão de um elemento é então, a diferença de potencial expressa em volts (V) entre o elemento e uma solução 1M de seus íons, em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio.

$$\varepsilon_{\text{célula}}^0 = \varepsilon_{\text{redução maior}} - \varepsilon_{\text{redução menor}}$$

Além do eletrodo de hidrogênio podem ser usados outros elementos de referencia como, por exemplo, calomelano, prata-cloreto de prata e cobre-sulfato de cobre.

Exercício 7.3: Verifique a espontaneidade das reações:

- $\text{Ni(s)} + \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + \text{Sn(s)}$
- $\text{Cu(s)} + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Fe(s)}$
- $\text{Ni(s)} + 2\text{Ag}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Ag(s)}$

<i>Semi-reação</i>	ξ°, V
$2e^- + F_2(g) \rightarrow 2F^-(aq)$	+2,87
$5e^- + 8H^+(aq) + MnO_4^-(aq) \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O$	+1,51
$2e^- + Cl_2(g) \rightarrow 2Cl^-(aq)$	+1,36
$6e^- + 14H^+(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O$	+1,33
$4e^- + 4H^+(aq) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O$	+1,23
$2e^- + Br_2(l) \rightarrow 2Br^-(aq)$	+1,07
$3e^- + 4H^+(aq) + NO_3^-(aq) \rightarrow NO(g) + 2H_2O$	+0,96
$e^- + Ag^+(aq) \rightarrow Ag(s)$	+0,80
$e^- + Fe^{3+}(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0,77
$2e^- + I_2(aq) \rightarrow 2I^-(aq)$	+0,54
$4e^- + 2H_2O + O_2(g) \rightarrow 4OH^-(aq)$	+0,41
$2e^- + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Cu(s)$	+0,34
$e^- + AgCl(s) \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0,22
$2e + Sn^{4+}(aq) \rightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0,15
$2e^- + 2H^+(aq) \rightarrow H_2(g)$	0,00
$2e^- + Sn^{2+}(aq) \rightarrow Sn(s)$	-0,14
$e^- + Cr^{3+}(aq) \rightarrow Cr^{2+}(aq)$	-0,41
$2e^- + Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe(s)$	-0,45
$3e^- + Cr^{3+}(aq) \rightarrow Cr(s)$	-0,74
$2e^- + Zn^{2+}(aq) \rightarrow Zn(s)$	-0,76
$3e^- + Al^{3+}(aq) \rightarrow Al(s)$	-1,67
$2e^- + Mg^{2+}(aq) \rightarrow Mg(s)$	-2,37
$e^- + Na^+(aq) \rightarrow Na(s)$	-2,71
$2e^- + Ca^{2+}(aq) \rightarrow Ca(s)$	-2,87
$e^- + Li^+(aq) \rightarrow Li(s)$	-3,04

Tabela 7.1 - Alguns potenciais de redução padrão a 25°C.

7.9 A relação entre Eletroquímica e Termodinâmica: Energia livre, tensão de célula e equilíbrio

Até aqui limitamos nossas discussões às pilhas contendo reagentes com concentrações unitárias. No laboratório, contudo, geralmente, os trabalhos não se restringem a essas condições e tem-se verificado que a força eletromotriz (f.e.m.) das pilhas e o próprio sentido da reação podem ser controlados pelas concentrações do ponto de vista quantitativo.

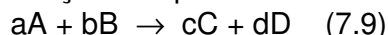
O potencial ou tensão gerada por uma célula eletroquímica associada a uma reação de oxi-redução dá uma idéia da espontaneidade das reações, também as grandezas termodinâmicas* entropia (S) e energia livre de Gibbs (G) darão idéia de espontaneidade das reações. Define-se em termodinâmica, a entropia, S, como o aumento da desordem do sistema e a energia livre de Gibbs, G, como a quantificação da perda de energia quando um sistema realiza trabalho (W). A relação entre S e G é dada pela relação:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7.8)$$

na qual ΔH é a variação de entalpia. Na tabela 7.1 é apresentada a relação entre essas grandezas e a espontaneidade das reações.

Processo	ΔG	ΔS	ϵ
espontâneo	$\Delta G < 0$	$\Delta S > 0$	$\epsilon > 0$
não-espontâneo	$\Delta G > 0$	$\Delta S < 0$	$\epsilon < 0$
equilíbrio	$\Delta G = 0$	$\Delta S = 0$	$\epsilon = 0$

Por outro lado, a variação (ou decréscimo) da energia livre de Gibbs para qualquer pressão, para uma reação do tipo



seria dada por

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_c \quad (7.10)$$

sendo K_c a constante de equilíbrio obtida da lei de ação de massas (lei de Guldberg-Waage) por exemplo, seja o sistema em equilíbrio da eq.7.9 (as velocidades das reações contrárias devem ser iguais), e o quociente de duas constantes é uma constante K_c

$$K_c^{**} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (7.11)$$

K_c é a constante de equilíbrio em termos de concentração. (Para saber mais detalhes sobre a expressão acima leiam o Cap.14 do Russell Vol II.)

Exercício 7.4: Explique o processo de ionização da água, determine a constante de ionização, k_i e k_w e correlacione este resultado com a definição de $pH = \log 1/[H^+]$.

* Grandezas da Termodinâmica: U, ΔH , ΔS e ΔG .

** Para trabalhos de precisão deve ser especificada a atividade, a, ao invés da concentração.

$$a = \frac{\text{concentração efetiva}}{\text{concentração padrão}}$$

Para soluções concentradas deve ser utilizada a molalidade; para soluções diluídas, a molaridade; para gases, devem ser especificadas as pressões parciais e para sólidos a concentração é igual a 1.

Seguindo com a equação 7.10, este decréscimo de energia livre (a pressão e temperatura constantes) é igual ao trabalho máximo teórico de um processo:

$$\Delta G = -W_{\text{máx.teórico}} \quad (7.12)$$

mas, qual é o W máximo teórico para uma célula eletroquímica?

O trabalho derivado de uma célula eletroquímica pode ser comparado ao trabalho obtido de uma roda de água que depende de dois fatos:

- do volume de água escoando sobre as pás das rodas, e
- da energia entregue à roda por unidade de volume de água, que cai para o nível mais baixo da corrente de água.

Ou seja:

$$W = (\text{volume de água}) \times \frac{(\text{energia liberada})}{(\text{unidade de volume})} \quad (7.13)$$

do mesmo modo, o trabalho elétrico máximo de uma célula eletroquímica depende de:

- número de Coulombs que escoam, e
- energia disponível por Coulomb.

$$W_{\text{elétrico máx}} = Q \cdot \varepsilon \quad (7.14)$$

onde ε é a tensão de célula em Volts = [J/C] e Q é a quantidade de eletricidade.

Mas o número de Coulombs que escoam, Q , pode converter-se a Faraday sabendo-se que este número é igual ao número de moles de elétrons envolvidos nas reações de oxi-redução, n , multiplicado pela constante de Faraday, F ($F=96495\text{C/mol}$ de elétrons ou seja 1mol de elétrons corresponde a um Faraday de eletricidade, $F = N_A \cdot e^-$) ou seja quando passem 96495C por uma solução teremos libertado 1 mol de elétrons no ânodo e no cátodo. Assim,

$$Q^* = n f \quad (7.15)$$

sendo que n depende da natureza da semi-reação e pode ser deduzido desde que sejam conhecidos os estados de oxidação das espécies que participam, por exemplo, para a célula Zn/Cu, $n = 2$.

A energia disponível é dada em Joules, J , porque $V = [J/C]$ e $W_{\text{elétrico máx}} = [J]$. Assim,

$$W_{\text{elétrico máx}} = n f \varepsilon \quad (7.16)$$

onde n é dado em moles/eletro, F em [C/mol] e V em [J/C]. Assim substituindo (7.16) em (7.12):

$$\Delta G = -n f \varepsilon \quad (7.17)$$

Quando todas as espécies estão nas concentrações unitárias, a energia livre padrão para a reação é:

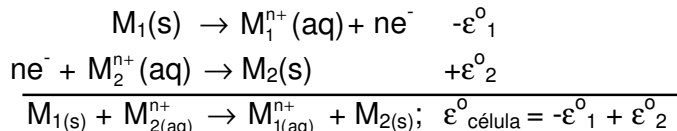
$$\Delta G^\circ = -n f \varepsilon^\circ_{\text{célula}} \quad (7.18)$$

Esta expressão é a ponte entre a variação da energia livre, ΔG , e o potencial padrão de uma célula Eletroquímica, ε .

* A quantidade Q de eletricidade será melhor ilustrada pela I lei de Faraday (quantidade de substância produzida pela eletrólise é proporcional a quantidade de eletricidade que atravessa a solução. ex. $\text{NaCl (l)} = \text{Na}^+ + e^- = \text{Na(l)}$ significa que um mol de elétrons é necessário para produzir um mol de átomos, assim um mol de elétrons constitui uma quantidade de eletricidade denominada Faraday, $f=96485\text{C/mol}$ de elétrons.

7.9.1 A equação de Nernst: influência da concentração e da temperatura no potencial de célula

Considere as reações genéricas de oxidação do metal M_1 e redução do metal M_2 :



Se a reação é espontânea, $\varepsilon_{\text{célula}} = +V$

Os valores da tabela 7.1 são altamente idealizados. Se os eletrodos da reação eletroquímica acima são metais puros o potencial de célula, é função da temperatura e da concentração dos íons presentes, $[M_1^{n+}]$ e $[M_2^{n+}]$, $\varepsilon_{\text{célula}} = \varepsilon(T, C)$. Se alterarmos a temperatura e a concentração das soluções ou usarmos ligas ao invés de metais puros como eletrodos, mudará não apenas o potencial de célula, mas também o sentido da reação.

Considerando novamente a reação eletroquímica acima dos metais M_1 e M_2 se estes são eletrodos de metais puros, o potencial depende da temperatura absoluta e da concentração dos íons nas soluções. Fazendo uma comparação direta com a eq.(7.10),

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln K_c \quad (7.10)$$

Podemos obter uma expressão para dependência do potencial $\varepsilon_{\text{célula}}$, com a temperatura e a concentração. Assim para a reação redox temos membro a membro

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{RT}{nf} \ln \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]} \quad (7.19)$$

A equação (7.19) é conhecida como a equação de Nernst, deduzida por Walter Nernst, em 1889, onde R é a constante dos gases (8,315J/molK), T é a temperatura absoluta e n é o número de elétrons que participa em cada uma das semi-reações. Simplificando para 25°C:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{0,0257}{n} \ln \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]} \quad (7.20)$$

Exercício 7.5: Mostrar que:

- o valor de $F=96486\text{C/mol } e^-$.
- em 25°C, $\frac{RT}{nf} \ln x = 0,0592 \log x$.
- Mostrar que a equação (7.19) tem unidades em V.

7.10 Algumas pilhas comerciais

As células primárias não podem ser recarregadas, ou seja, que a reação não pode ser invertida por eletrólise. A seguir serão descritas algumas pilhas comerciais.

7.10.1 Pilhas “secas” de Zn-Carbono (não é tão seca)

Esta pilha consiste de um copo de Zn (ânodo) preenchido com uma pasta úmida de NH_4Cl , MnO_2 , ZnCl_2 e carbono finamente dividido. Nesta pasta, há imerso um bastão de grafite (C) que atua como cátodo.

As reações químicas que ocorrem quando o circuito é fechado são bastante complexas e, de fato, não são bem entendidas. Entretanto, as reações a seguir são, talvez, estimativas razoáveis do que realmente ocorre.

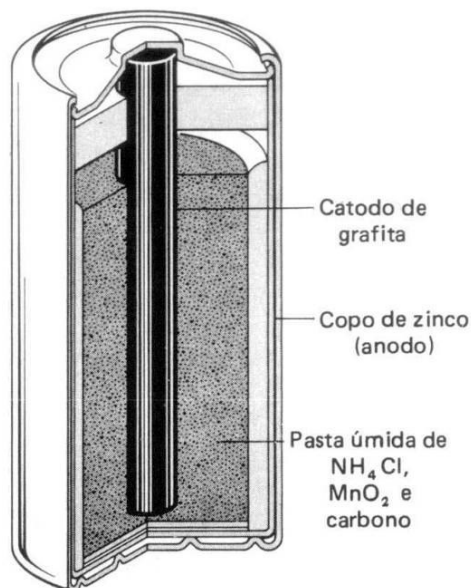
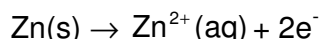
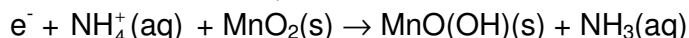


Figura 7.11 - Pilha seca.

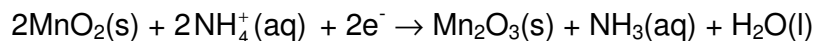
No ânodo o Zn é oxidado



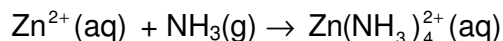
enquanto que, no cátodo de carbono, a mistura $\text{MnO}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ sofre redução



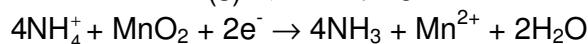
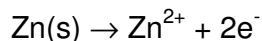
ou



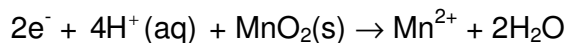
Os íons de Zn^{2+} produzidos no ânodo aparentemente migram para o cátodo onde reagem com as moléculas de NH_3 produzidas no cátodo, para dar o íon complexo $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.



Devido à natureza complexa da pilha seca não se pode escrever uma única reação global. Resumo:



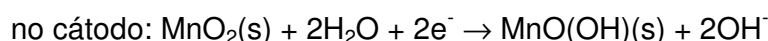
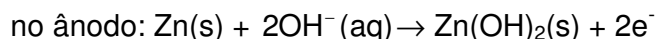
produz 1,5V, e



produz 1,224V.

7.10.2 Pilha alcalina

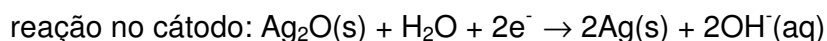
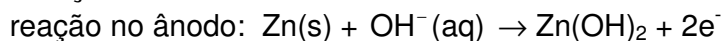
Um outro tipo de pilha seca que usa Zn e MnO_2 , mas que contém KOH (eletrólito básico). O ânodo de Zn é ligeiramente poroso, oferecendo grande área efetiva e permite liberar mais corrente que a pilha de zinco-carbono comum. Reações mais comuns:



A f.e.m. gerada é de 1,5V.

7.10.3 Pilha de óxido de prata

Estas pilhas pequenas e um pouco caras têm se tornado populares como fontes de energia para relógios eletrônicos, máquinas fotográficas automáticas, calculadoras. As reações ocorrem num eletrólito básico:



A f.e.m. gerada é de 1,5V.

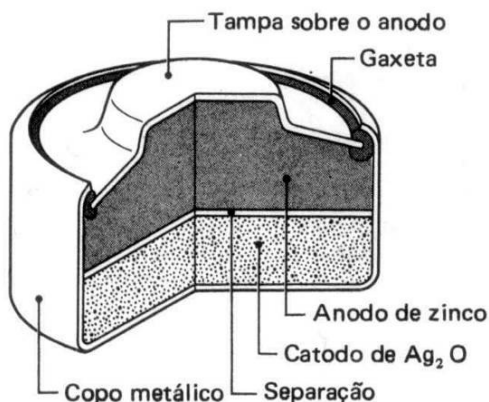
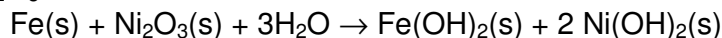


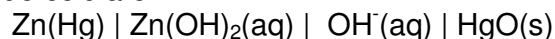
Figura 7.12 - Pilha de óxido de prata.

Outra célula galvânica importante é a Edison, esta utiliza a oxidação do Fe por meio da Ni_2O_3 em meio básico:



7.10.4 Bateria de mercúrio

Estas baterias são utilizadas em relógios e aparelhos auditivos. Seu ânodo é composto por uma amálgama* de Zn e Hg e seu cátodo é de aço inox em contato com HgO. Entre o ânodo e o cátodo há uma pasta de hidróxido de potássio, KOH e Zn(OH)_2 . o diagrama de célula é:



* Amálgama: designação genérica das ligas que contêm mercúrio.

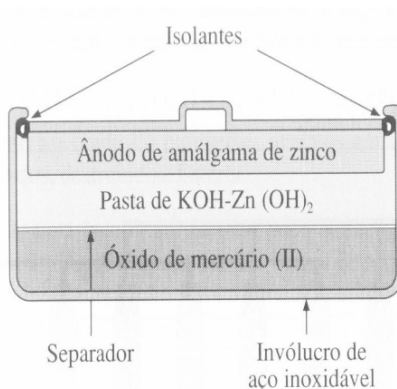
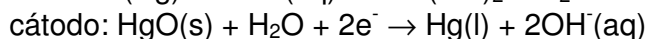
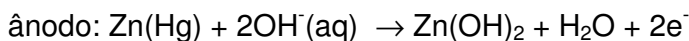


Figura 7.13 - Bateria de mercúrio.

Reações:



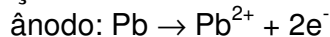
A reação global da célula mostra que as concentrações iônicas não variam à medida que a célula descarrega, portanto a tensão produzida por essa célula (1,35V) permanece praticamente constante durante sua vida útil.

7.10.5 Células secundárias (que podem ser recarregadas)

Bateria de chumbo, geralmente fornece de 6 a 12V dependendo do número de pilhas usadas em sua construção. Internamente, a bateria consiste em um número de pilhas galvânicas ligadas em série (“acumuladores”). Para aumentar a corrente de saída, qualquer uma das células individuais contém um número de ânodos de chumbo conectados entre si, mais um número de cátodos, constituídos de PbO_2 , também unidos uns aos outros. Estes eletrodos são imersos em uma solução que é um eletrólito diluído de H_2SO_4 (30% em massa na pilha carregada). Cada pilha individual fornece 2V, assim uma bateria de 12V contém seis dessas pilhas ligadas em série. O diagrama de célula é



Quando o circuito externo está completo e a bateria está em operação ocorrem as seguintes semi-reações:

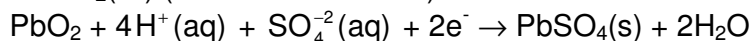


No ânodo quando o chumbo esponjoso é oxidado, o produto, íons Pb^{2+} , precipita imediatamente na forma de PbSO_4 que adere à grade de chumbo. A semi-reação anódica é:

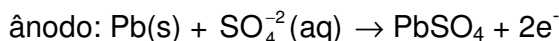


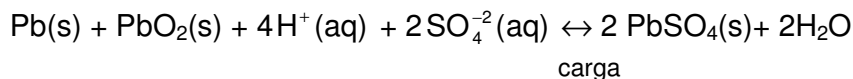
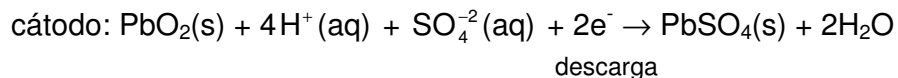
O $\text{PbSO}_4(\text{s})$ adere à grade de chumbo.

As reações no cátodo, que é constituído de uma grade de chumbo é preenchida com $\text{PbO}_2(\text{IV})$ (dióxido de chumbo):



Resumo:



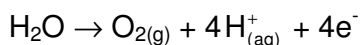
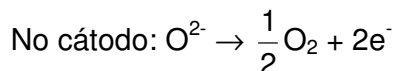
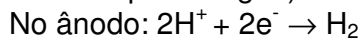


O $\text{PbSO}_4(\text{s})$ que precipita tende a recobrir os eletrodos e quando isto acontecer o acumulador deixa de funcionar. Vantagem: as reações dos eletrodos podem ser invertidas, aplicando-se um potencial ligeiramente superior àquele produzido pela célula. Desse modo, o H_2SO_4 que é consumido enquanto a bateria está operando é regenerado. Isto é realizado pelo dínamo ou alternador do automóvel ou, se a bateria estiver muito descarregada, com a ajuda de um carregador de bateria. Quando a célula é sobrecarregada, a água sofre eletrólise e o desprendimento de H_2 e O_2 degrada a superfície do eletrodo. Este fato mais a adição de água impura para compensar as perdas por evaporação, acarretam o desprendimento de PbSO_4 dos eletrodos. Assim, a capacidade da célula se reduz e pode eventualmente, produzir no fundo do recipiente, resíduos em quantidades suficientes para curto-circuitar os eletrodos, destruindo a bateria.

Método para estimar o grau de descarga é medir a densidade do eletrólito. Caso a bateria esteja descarregada, o eletrólito será constituído basicamente de água $d = 1\text{g/cm}^3$. Se, está operando em boas condições (com carga total), $\rho > 1\text{g/cm}^3$ ($\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,8\text{g/cm}^3$),

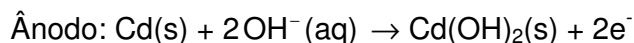
Densímetro: tem flutuador que afunda até certa profundidade em função da densidade do líquido.

Chumbo-ácido: pequena quantidade de hidrogênio escapa dos acumulados, mesmo sob as condições normais porque a tensão dos elementos abertos é de aproximadamente 2V e a decomposição de água se inicia a mais de 1,23V (essas baterias estão constantemente decompondo água).

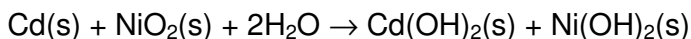
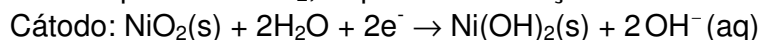


7.10.6 Pilha de Ni-Cd

O ânodo da pilha é composto de cádmio, que sofre oxidação em um eletrólito alcalino.



O cátodo é composto de NiO_2 , o qual sofre redução.



A reação global durante a descarga gera uma f.e.m. de 1,4V.

Características:

- duração maior que a bateria de Pb;
- ser condicionada em unidade estanque, tal qual uma pilha seca.

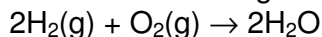
7.10.7 Pilhas de combustível

Em princípio, qualquer reação de oxidação-redução pode decompor-se em semi-reações e utilizar-se para fabricar uma célula galvânica. A pilha de combustível seria outro meio pelo qual a energia química pode ser transformada em energia elétrica.

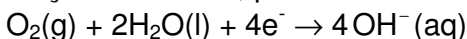
Em particular, a reação para oxidação de um gás combustível como CH_4 poderá também ser separável. A mesma apresenta interesse devido à conversão direta de energia química para energia elétrica, logrando-se maior eficiência no processo (aproximadamente 60%) que ao queimar o combustível utilizando calor em uma turbina de vapor (40% de eficiência). A energia é extraída sob condições que se aproximam bastante da reversibilidade. Portanto, a eficiência termodinâmica da reação, em termos de produção de trabalho útil, é mais alta do que quando os reagentes H_2 e O_2 são queimadas para produzir calor, que deve ser posteriormente, aproveitado para produzir trabalho útil.

Outra vantagem sobre as pilhas secas ou de chumbo, é que os reagentes do cátodo e ânodo podem abastecer continuamente a pilha, de modo, que em princípio, a energia pode ser retirada, indefinidamente, à medida que o abastecimento de energia é extraído dos reagentes.

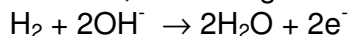
Pilhas de combustível H_2/O_2 encontram largo emprego em veículos espaciais.



O oxigênio sofre redução no cátodo, produzindo íons OH^- :



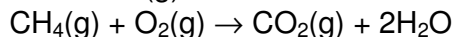
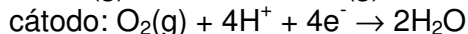
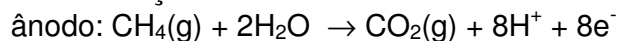
Estes íons dirigem-se ao ânodo, onde reagem com H_2



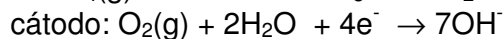
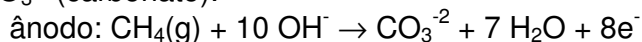
São três compartimentos separados uns dos outros por eletrodos porosos. O hidrogênio gasoso é alimentado num compartimento e $\text{O}_2(\text{g})$ no outro. Estes gases se difundem (sem borbulhar) vagarosamente através dos eletrodos e reagem com um eletrólito (solução aquosa de KOH) que está no compartimento central. Os eletrodos são feitos de um material condutor dividido (catalisadores porque o O_2 e H_2 reagem muito lentamente a temperatura ambiente, se misturam catalisadores com o carbono e se comprimem com ele).

No cátodo os catalisadores adequados são óxido de cobalto e Pt ou Ag . A pilha de combustível é operada a altas temperaturas, de forma que a água, que é formada como produto da reação da pilha, evapora e pode ser condensado e usado como bebida pelos astronautas. Várias dessas pilhas são geralmente conectadas, de modo que é possível obter-se alguns quilowatts de potência.

Para o CH_4 as semi-reações em meio ácido:



Na prática, a reação funciona melhor em meio básico, onde o produto CO_2 existe como íon CO_3^{2-} (carbonato):



7.11 Células eletrolíticas

7.11.1 Reações não-espontâneas e células eletrolíticas

Considerando-se a célula galvânica operando a 25°C:



Esta célula é mostrada na fig.7.12. O ânodo consiste em uma barra de estanho imersa numa solução contendo estanho II. O cátodo é o mesmo da célula de Daniel.

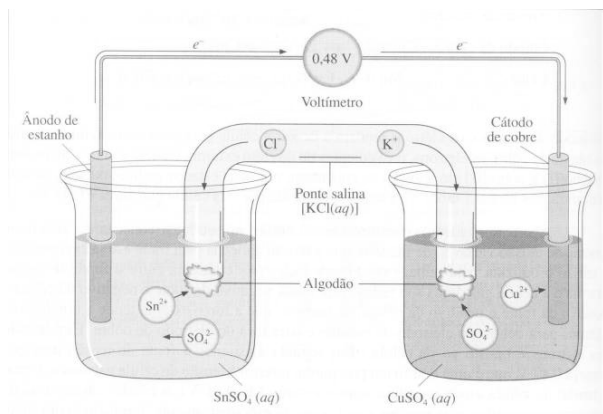
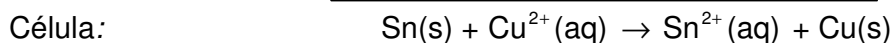


Figura 7.14 - Célula galvânica de estanho-cobre ligada a um voltímetro.

As reações do eletrodo e da célula são:



Estando os íons no estado padrão, a tensão produzida pela célula será $\epsilon_{\text{célula}}^{\circ} = 0,48\text{V}$.

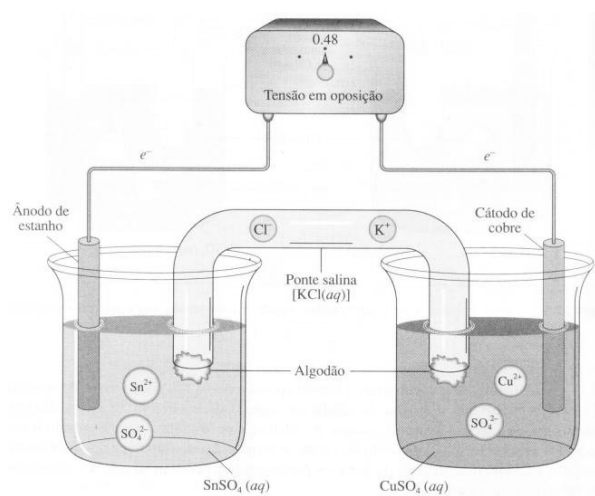
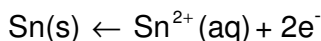


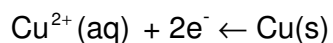
Figura 7.15 - Célula galvânica de estanho-cobre a uma tensão em oposição exatamente igual a $\epsilon_{\text{célula}}$.

Aplicando uma tensão em oposição à tensão da célula, como mostrado na seqüência de figuras 7.15 a 7.17, promove-se reação não espontânea, ou seja, esta será uma célula eletrolítica e as reações são:

Cátodo de estanho:



Ânodo de cobre:



Célula:

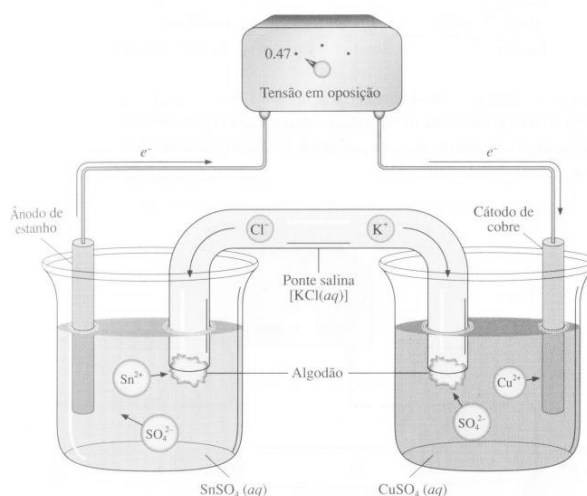
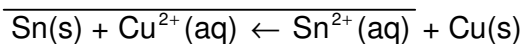


Figura 7.16 - Célula galvânica de estanho-cobre a uma tensão em oposição menor que $\epsilon_{\text{célula}}$.

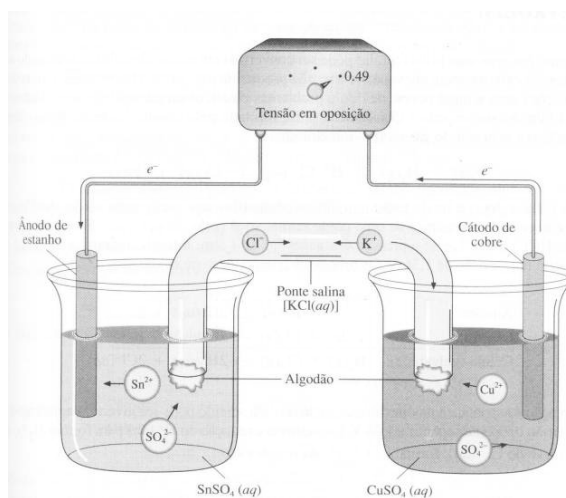


Figura 7.17 - Célula galvânica de estanho-cobre a uma tensão em oposição um pouco maior que $\epsilon_{\text{célula}}$.

7.11.2 Eletrólise

As reações químicas que ocorrem nos eletrodos durante a condução eletrolítica constituem a eletrólise. Quando a fonte de eletricidade para os eletrodos

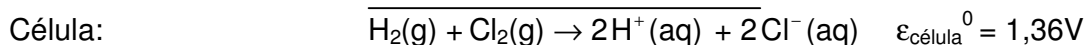
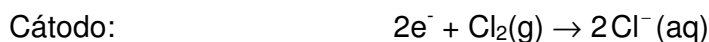
de uma experiência for uma bateria ou qualquer outra fonte de corrente contínua, cada íon no líquido tende a mover-se em direção ao eletrodo de carga oposta.

Esta migração de cargas iônicas através do líquido é chamada condução eletrolítica.

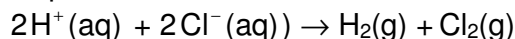
Considere a pilha formada pelo anodo gás hidrogênio – íon hidrogênio e pelo catodo gás cloro – íon cloreto.



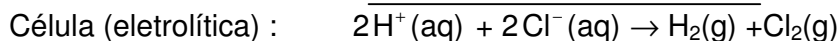
Nesta pilha, cátodo e anodo estão num único compartimento que contém ácido clorídrico. (Não é necessária a presença de ponte salina). Se a concentração de HCl é 1 mol/L e se a pressão dos gases for de 1 atm, a célula operará como pilha e produzirá uma tensão de 1,36V. Os processos que ocorrem na célula no caso da reação ser espontânea são:



Ou a reação não espontânea:



Aplicando tensão oposta superior à 1,36V, o qual acarreta a redução de $\text{H}^+(\text{aq})$ para formar $\text{H}_2(\text{g})$ e a oxidação do $\text{Cl}^-(\text{aq})$, formando Cl_2 .



Pode-se ver que o efeito global da inversão resume-se em converter o HCl dissolvido nos gases H_2 e Cl_2 . Este é um exemplo de *eletrolise*, processo no qual uma reação termodinamicamente não espontânea é forçada a ocorrer pelo fornecimento de energia de uma fonte externa. Uma reação de eletrolise freqüentemente resulta na decomposição de um composto para formar seus elementos.

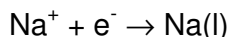
Uma célula eletrolítica pode ser considerada como uma célula galvânica forçada a funcionar no sentido inverso devido à aplicação de uma tensão suficientemente grande. Mas nem sempre é possível reverter o sentido da reação.

Exercício 7.6: Seria possível reverter o sentido da reação na célula de Daniel? Explique detalhadamente os processos que ocorreriam neste caso. Escreva as semi-reações.

7.11.3 Aspectos quantitativos da eletrólise

7.11.3.1 Leis de Faraday para a eletrólise

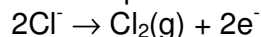
“A quantidade de substância produzida pela eletrólise é proporcional à quantidade de eletricidade utilizada.”



Considerando a eletrolise do NaCl fundido, no cátodo, 1 mol de elétrons será necessário para produzir 1 átomo de Na, em outras palavras, se transferir um

número de Avogadro de elétrons, se forma um mol de átomos de sódio. Para esta reação um equivalente de sódio tem 22,99g em consequência a transferência de 1 número de Avogadro de e^- libera 22,99g de Na, se aumenta a quantidade de eletricidade transferida, se incrementa em forma proporcional a massa de Na produzido.

“Para uma dada quantidade de eletricidade a quantidade de substância produzida é proporcional à sua massa equivalente.”



No ânodo, devem ser retirados dois moles de íons cloro para produzir uma molécula de cloro. Pode calcular-se desta forma a massa, m, de substância produzida*.

7.11.4 Unidades e relações usadas em Eletroquímica

- Ampère (A): mede a intensidade de corrente (I), ou seja, a carga Q em Coulomb que passa por unidade de tempo, t, em segundos.

$$\text{Relação: } I = \frac{Q}{t}$$

$$\text{Unidade: } A = [C/s]$$

- Volt (V): mede o potencial elétrico (E), ou seja, a energia potencial elétrica (E_P) em Joules por unidade de carga, Q.

$$\text{Relação: } E = \frac{E_P}{Q}$$

$$\text{Unidade: } V = [J/C]$$

- Ohm (Ω): mede a resistência (R) à passagem da corrente elétrica.

$$\text{Relação: } R = \frac{E}{I}$$

$$\text{Unidade: } \Omega = [V/A]$$

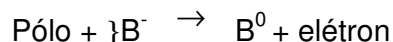
- Watt (W): a unidade de potência elétrica (P), ou seja, a energia (E_n) por unidade de tempo, t

$$\text{Relação: } P = \frac{E_n}{t}$$

$$\text{Unidade: } W = [J/s]$$

7.11.5 Aplicações práticas da eletrólise

Na eletrólise, verifica-se migração de íons em direção aos eletrodos. Assim, a descarga de ânions ao alcançar o eletrodo positivo acontece:



O pólo positivo (ânodo) e o pólo negativo (cátodo).

Qual íon descarrega primeiro? Na disputa entre dois ânions, descarrega primeiro aquele que apresenta maior potencial de oxidação. Na disputa entre dois

* Assim, a quantidade de substância depositada no eletrodo numa célula eletrolítica é

$$m = \frac{E_q}{96488} It = \frac{M}{n \cdot 96488} It$$

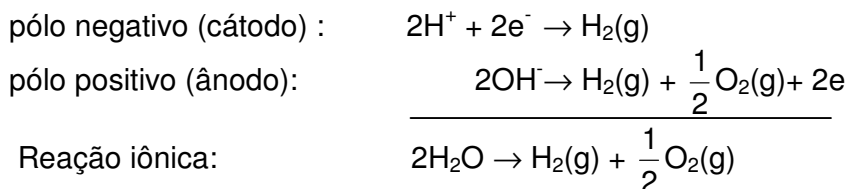
onde m é a massa de substância liberada numa eletrólise quando passa uma intensidade de corrente, I, por um período de tempo, t, (em segundos). A equação acima representa a massa equivalente de substância depositada.

cátions descarrega primeiro aquele que apresenta menor potencial de oxidação. Na eletrólise, ocorrerão freqüentes competições entre cátions e ânions, isso porque em solução aquosa teremos sempre a presença de íons OH^- e H^+ . E as descargas dos íons H_3O^+ e OH^- ?

H^+	
ANTES	DEPOIS
ORDEM DE DESCARGA	
todos os cátions, exceto alcalinos, alcalinos-terrosos e Al^{3+}	Alcalinos, alcalinos-terrosos e Al^{3+}

OH^-	
ANTES	DEPOIS
ORDEM DE DESCARGA	
Não-oxigenados (Cl^- , Br^- , etc), exceto F^-	oxigenados (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , etc), exceto HSO_4^- e R-COO

Exemplo: na eletrólise do $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$, quem descarrega primeiro?
 cátions: H^+ (do ácido) e H^+ (da água)
 ânions: OH^- e SO_4^{2-}



A massa de H_2SO_4 fica inalterada.

7.12 Descrição de Algumas Eletrólises

7.12.1 Eletrólise do cloreto de sódio fundido ($\text{NaCl}(\text{l})$)

Os metais alcalinos não ocorrem de forma elementar na natureza, devendo ser extraídos dos seus compostos:

- São os agentes químicos redutores mais fortes conhecidos, desta forma não podem ser obtidos por redução de óxidos.
- São eletropositivos, reagem com água e, portanto não podem ser obtidos em solução por deslocamento por outro metal situado acima na série eletroquímica.
- A eletrólise de soluções aquosas não se presta para obter os metais puros, a não ser que se usem eletrodos de Hg, com o que se obtém amálgama, mas a recuperação do metal puro de amálgama é difícil.
- A forma mais econômica de obter os metais é por eletrólise, geralmente de halogenetos fundidos contendo impurezas para abaixar o ponto de fusão.

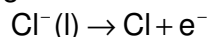
O NaCl no estado sólido não conduz eletricidade, mas no estado fundido é um excelente condutor. Assim, o sódio é obtido pelo processo Downs (eletrólise do NaCl fundido, com adição de CaCl_2), adicionando-se o CaCl_2 até constituir 2/3 do peso total (no caso do NaCl esse ponto corresponde à mistura de composição 23,3 e 76,4% a qual tem a menor temperatura de fusão da série de mistura do diagrama do sistema) para abaixar o ponto de fusão do NaCl/ CaCl_2 até 505°C uma vez que o NaCl funde a 803°C . A pequena quantidade de cálcio formada na eletrólise é insolúvel e o Na se dissolve na mistura eutética**. Na figura 7.18 é mostrada a Célula de Downs usada para o processo de eletrólise do cloreto de sódio fundido.

Na célula de Downs, quando se inicia o fluxo de corrente entre os dois eletrodos de grafite conectados à fonte mediante fios condutores, observa-se:

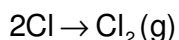
- Liberação de gás esverdeado, $\text{Cl}_2(\text{g})$, no ânodo;
- Sódio líquido (cor prateada) no cátodo.

O processo total da célula será:

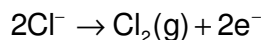
Os íons cloreto com uma carga negativa são atraídos pelo ânodo



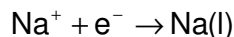
Os átomos de cloro se juntam, dois a dois, formando gás Cl_2 , segundo a semi-reação anódica



de modo que a semi-reação anódica completa é



No cátodo, os íons de Na^+ positivamente carregados são atraídos, onde cada íon recebe um elétron:



Sendo o ponto de fusão do sódio igual a 98°C , o sódio que se forma permanece líquido e sobe à superfície do cátodo e sendo menos denso que o líquido NaCl é facilmente removido de célula. O processo global é resumido a seguir:



Se de alguma forma os produtos se recombina acontece a formação de 2NaCl , esta é uma reação espontânea exceto a temperaturas superiores a 803°C . O sódio líquido é resfriado, moldado em blocos os quais são armazenados em meio inerte (óleo mineral, por exemplo) para evitar a reação com O_2 ou outros componentes atmosféricos. O Cl_2 é resfriado é comprimido para ser enviado a venda.

O sódio é utilizado como meio de transferência de calor em reatores nucleares, para produzir lâmpadas de vapores de sódio, e como, fonte para produzir NaOH, água sanitária e NaClO e na fabricação de papel e sabão.

** Eutética: vem do grego eutektos que quer dizer “capaz de ser fundido facilmente”. Nos países de clima frio, a melhor forma de retirar uma camada de gelo de um caminho do jardim, é salpicando uma pequena quantidade de sal comum no gelo. Para “salgar” as estradas, as autoridades utilizam substâncias mais baratas que o NaCl, que são eficientes para retirar o gelo e provocar corrosão nos carros. O CaCl_2 é um subproduto da manufatura da soda e é utilizado para este fim porque provoca depressão do ponto de fusão da água.

O cloro é usado no tratamento de água, para produzir inseticidas e principalmente como matéria prima para produzir cloreto de polivinila PVC. Até 1960 o cloro era um subproduto do processo de fabricação de Na, mas com o aumento do consumo acelerado de cloro na industria de plásticos (ex. PVC), passou a ser o produto principal desses processos.

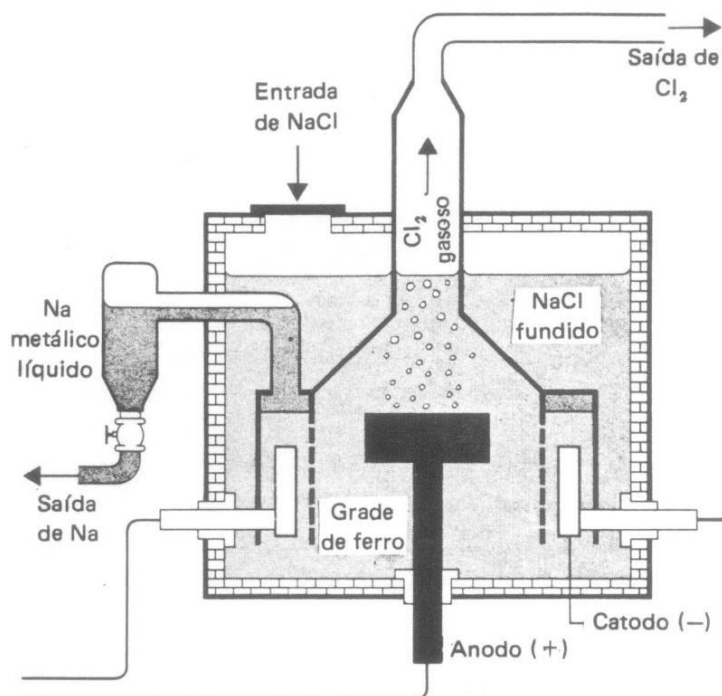
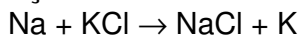


Figura 7.18 - Célula de Downs usada para a eletrólise do cloreto de sódio fundido. A célula é construída de forma a impedir que o sódio metálico e o cloro gasoso, formados pela reação de eletrólise, reajam entre si.

Para a eletrólise do KCl são necessárias temperaturas mais elevadas, o que provoca a vaporização do potássio liberado. Como o Na é um poderoso agente redutor e de obtenção relativamente fácil, o método moderno de obtenção do potássio consiste em passar vapor de sódio sobre KCl fundido, numa grande torre de fracionamento, segundo a reação em baixo

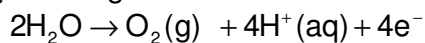


A eletrólise é o método comum de obtenção, além dos metais alcalinos do grupo I, os elementos do grupo II (exceto Ba) e do alumínio.

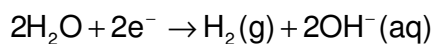
7.12.2 Eletrólise da salmoura ($\text{NaCl}_{(aq)}$)

Como ilustrado na fig. 7.19, a eletrólise de soluções aquosas de eletrólitos é, algumas vezes, mais complexa por causa da possibilidade da água ser oxidada ou reduzida.

A reação de oxidação da água é



e a redução



Em soluções ácidas, outra reação que pode ocorrer é a redução do H^+ , que é:

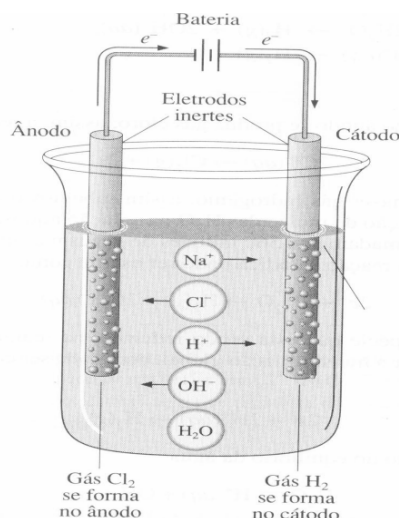
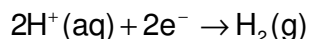


Figura 7.19 - Eletrólise do NaCl aquoso 1 mol/L.

Quais reações ocorrerão na verdade não é uma questão fácil de ser respondida. Considere uma célula que contém uma solução aquosa 1M de NaCl. Como existem muitas espécies presentes na célula, várias são as reações anódicas (oxidação) e catódicas possíveis:

No ânodo:

- $2Cl^-(aq) \rightarrow Cl_2(g) + 2e^-$
- $2H_2O \rightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^-$
- $4OH^-(aq) \rightarrow O_2(g) + 2H_2O + 4e^-$

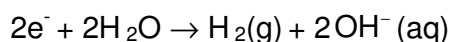
No cátodo:

- $e^- + Na^+ \rightarrow Na(s)$
- $2e^- + 2H_2O \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$
- $2e^- + 2H^+(aq) \rightarrow H_2(g)$

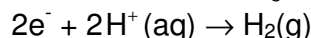
Aplicando-se um potencial suficientemente alto e em solução de concentração elevada, verificasse que no ânodo produz-se $Cl_2(g)$;

- no ânodo: $2Cl^-(aq) \rightarrow Cl_2(g) + 2e^-$

No cátodo, forma-se $H_2(g)$, assim sabemos que sofreu redução ou o H^+ ou H_2O . A concentração de moléculas de H_2O na solução de NaCl é muito maior que a do íon H^+ (aproximadamente 560 milhões de vezes maior, pode-se comprovar este valor a partir do K_w o produto iônico da água solicitado no exercício 4, item 7.9). Constatamos que a reação catódica será:



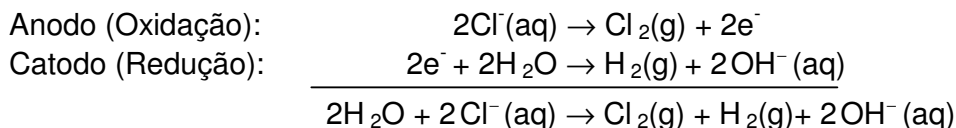
Mesmo que o $H^+(aq)$ fosse a espécie que estivesse sendo reduzida na realidade a reação eletrolítica anterior representa melhor a transformação global, pois pode ser considerado como sendo a combinação de :



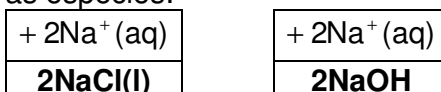
seguida pelo deslocamento do equilíbrio da água (auto dissociação da água);



Portanto, durante a eletrólise dessas soluções aquosas de NaCl a reação total será:



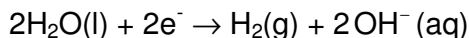
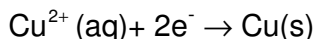
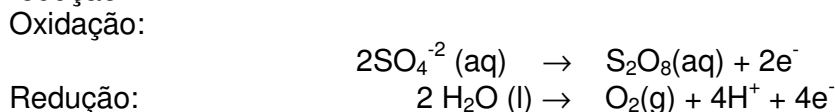
sendo Íons espectadores as espécies:



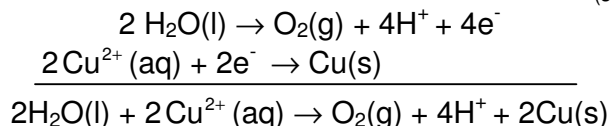
Sob essas condições o Na⁺ é mais difícil de se reduzir do que a água, e sob essas condições, o Cl⁻ é mais facilmente oxidado do que a água, ou seja, a água é reduzida e o íon cloro é oxidado.

7.12.3 Eletrólise do CuSO₄ (sal aquoso)

Há duas possíveis reações para oxidação e duas possíveis reações para redução:



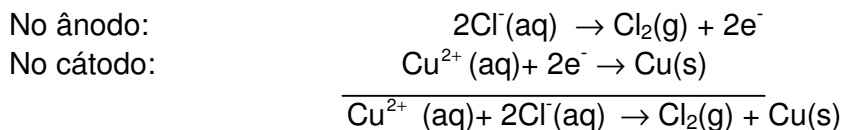
Durante esta eletrólise comprovamos experimentalmente a formação de oxigênio gasoso no ânodo e uma cobertura avermelhada de Cu_(s) no cátodo:



Concluimos que a água é mais facilmente oxidada que SO₄²⁻ e Cu²⁺ é mais facilmente reduzido que H₂O.

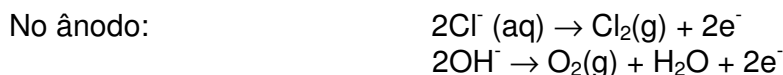
7.12.4 Eletrólise do CuCl₂

Aplicamos o que aprendemos das soluções aquosas de NaCl e CuSO₄, Cl se oxida primeiro que água e Cu se reduz primeiro que água das duas reações. No ânodo, Cl⁻ e OH⁻ e no cátodo, Cu²⁺ e H⁺.

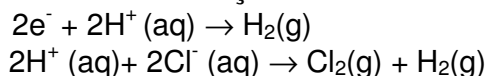


7.12.5 Eletrólise do HCl

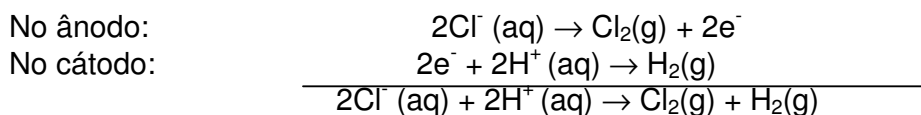
A eletrólise de uma solução do ácido forte HCl é similar à do NaCl (aq), pois os mesmos produtos são formados: Cl₂(g) no ânodo e H₂(g) no cátodo.



No cátodo, devido à elevada concentração de íons hidrogênio na solução, a reação catódica é usualmente escrita na forma de redução do H⁺:

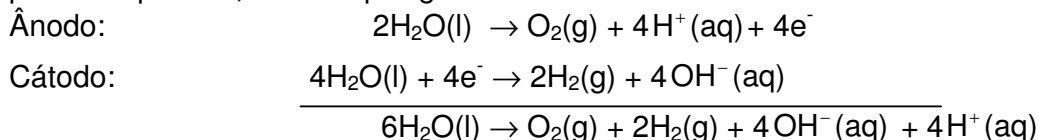


de modo que a equação global do processo é



7.12.6 Eletrólise do sulfato de sódio Na₂SO₄

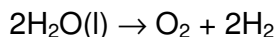
Sabemos que a água se oxida primeiro que o SO₄⁻² e que água se reduz primeiro que Na⁺, então aqui água é oxidada e reduzida:



Esta reação global pode ser simplificada se lembrarmos que



Assim, a reação global:



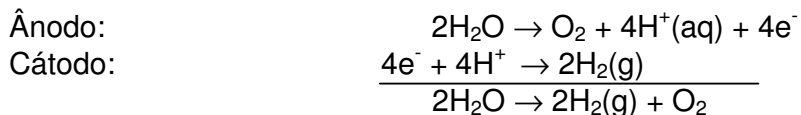
que é simplesmente a eletrólise da água. Mas, qual o papel do Na₂SO₄?

- Conferir neutralidade elétrica à solução na oxidação de H₂O (são produzidos H⁺ no ânodo, assim íons negativos deve estar nas vizinhanças para neutralizar o excesso de carga positiva no cátodo.);
- Transporte de carga.
O mesmo é válido para o H₂SO₄

7.12.7 Eletrólise do H₂SO₄

O H₂SO₄ é um ácido forte (pela perda de um próton) e assim a reação catódica é a mesma que para o HCl.

No Ânion o íon bissulfatos HSO₄⁻ poderia ser oxidado, entretanto verifica-se que a água perde elétrons mais facilmente.



7.12.8 Eletrólise do alumínio

O processo de produção de alumínio é composto por uma série de reações químicas. Até mesmo a bauxita - minério do qual se extrai a alumina e o alumínio - é resultado de uma reação química natural, causada pela infiltração de água em rochas alcalinas que entram em decomposição e adquirem uma nova constituição química.

Depois de minerada, a bauxita impura com impurezas tais como óxidos de ferro e de silício, é transportada para a fábrica. Na refinaria, a bauxita é triturada e misturada com uma solução de soda cáustica, formando-se uma pasta que consiste de aluminato de sódio. É aí se inicia a primeira reação química da série que vai viabilizar a obtenção da alumina e do alumínio a partir do minério. A pasta de aluminato de sódio é aquecida sob pressão e recebe nova adição de soda cáustica, se dissolvendo e formando uma solução que passa por processos de sedimentação e filtragem que eliminam todas as impurezas.

Depois que o óxido de ferro e outras impurezas são precipitadas nos precipitadores, a alumina contida na solução precipita-se através do processo chamado de "cristalização por semente" para o qual acrescenta-se cristais de alumínio hidratado. Formam-se cristais pesados que são posteriormente triturados para expelir a água remanescente, obtendo-se assim o primeiro produto do processo de produção de alumínio: a alumina, Al_2O_3 , consiste de um pó branco e refinado de consistência semelhante ao açúcar, que é encaminhado para a redução. De cada 4 a 6 toneladas de minério de bauxita são produzidas 2 toneladas de alumina.

Para obter o metal puro, estes elementos devem ser separados por eletrólise no estado fundido.

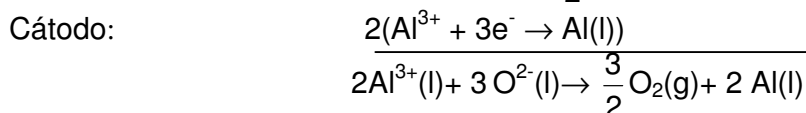
Pelo processo Hall*, dentro da célula eletrolítica, a alumina Al_2O_3 é dissolvida em um eletrólito fundido, a criolita, Na_3AlF_6 que reduz a temperatura de fusão da mistura da Al_2O_3 de 2000°C para 1000°C .

O diagrama de uma célula eletrolítica para obtenção de Al é mostrado na fig. 7.20.

O cadinho que armazena a mistura e fabricado de ferro revestido com carbono e funciona como cátodo, ou eletrodo negativo. Bastões de carbono são suspensos sobre o cadinho e uma vez imersos na mistura atuam como ânodo, ou eletrodo positivo. O processo consiste na liberação de oxigênio da mistura o qual reage com o ânodo de carbono para formar gás carbônico, enquanto isso no cátodo forma-se alumínio que precipita no fundo do cadinho.

Cadinho de ferro eletrodos de revestidos com carbono (o cátodo),

* Em 1886, Charles Martin Hall de Oberlin (Ohio) e Paul L. T. Héroult de França, ambos com 22 anos descobriram e patentearam, quase simultaneamente, o processo em que alumina é dissolvida em criolita fundida e decomposta eletroliticamente. Este técnica de redução, geralmente conhecida por processo de Hall-Héroult, subsistiu até aos nossos dias, sendo atualmente o único processo de produção de alumínio em quantidades comerciais.



Sendo a reação total :

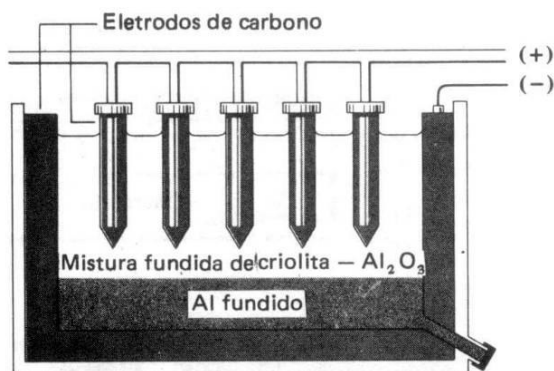
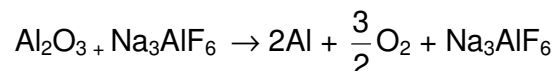


Figura 7.20 - Produção de alumínio pelo processo Hall.

Hoje em dia são utilizadas outras substâncias como substitutos da criolita, uma vez que os mesmos permitem temperaturas de operação menores e por serem menos densos que a criolita, assim, facilitam o processo de separação do alumínio fundido.

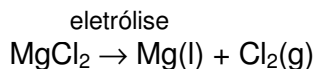
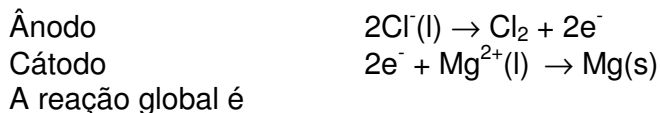
Devido à sua elevada condutividade elétrica, ductilidade e baixa massa atômica, o alumínio é freqüentemente utilizado para linhas de transmissão elétricas. O metal tem também sido utilizado no revestimento de espelhos de telescópio, bem como no fabrico da chamada folha de alumínio, utilizada na embalagem de alimentos. Puro, o metal tem uma resistência mecânica limitada, sendo portanto geralmente usado em ligas com cobre, manganês, silício, magnésio e zinco, que apresentam uma vasta gama de propriedades mecânicas. Estas ligas são usadas na construção civil, estrutura de aviões e de automóveis, sinais de trânsito, dissipadores de calor, depósitos de armazenamento, pontes e utensílios de cozinha, etc.

7.12.9 Eletrólise do magnésio

O magnésio, outro metal estrutural importante devido ao seu baixo peso ocorre na água de mar em apreciável quantidade. Os íons de magnésio são precipitados da água de mar como hidróxidos e o Mg(OH)_2 e então convertido a cloreto por tratamento com ácido clorídrico



Após a evaporação da água, o MgCl_2 é fundido e eletrolisado. O Mg é produzido no cátodo e o cloro liberado no ânodo.



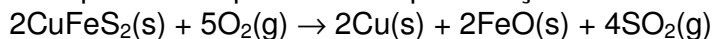
7.12.10 Eletrólise do cobre

Em 1913, a Comissão Internacional de Eletrotécnica adotou a condutibilidade do cobre como padrão, definindo-a como sendo 100% para cobre recozido (IACS). Isto significa que o cobre proporciona uma maior capacidade de conduzir corrente elétrica para um mesmo diâmetro de fio ou cabo do que qualquer outro metal de engenharia usualmente empregado como condutor elétrico.

O cobre se apresenta na natureza em dois tipos principais de minérios, os sulfuros (90% das jazidas) e os óxidos. No primeiro grupo temos as alcocitas (Cu_2S) e as calcopirritas (CuFeS_2) ou piritas de cobre. No segundo grupo são conhecidas a cuprita (Cu_2O) e a malaquita ($\text{CuCo}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$).

Da mina sai o minério contendo de 1% a 2% de cobre. Depois de extraído, britado e moído, o minério passa por células de flotação que separam as suas partes ricas em cobre do material inerte e converte-se num concentrado, cujo teor médio de cobre é de 30%. Este concentrado é fundido em um forno onde ocorre a oxidação do ferro e do enxofre, chegando-se a um produto intermediário chamado matte, com 60% de cobre. O matte líquido passa por um conversor e, através de um processo de oxidação (insufla-se oxigênio para a purificação do metal), é transformado em cobre blister, com 98,5% de cobre, que contém ainda impurezas como resíduos de enxofre, ferro, zinco e metais preciosos (prata, ouro e platina). Este cobre impuro ainda no estado líquido, passa por um processo de refino (chegando a 99,5% de pureza) e uma vez moldado e resfriado é usado como anodo em uma célula eletrolítica contendo solução aquosa de sulfato de cobre eletrolítico.

Este processo pode ser representado pela reação total



São produzidas enormes quantidades de dióxido de enxofre que pode ser transformado em ácido sulfúrico ali mesmo.

O processo eletrolítico do cobre pode ser representado por

Cu (cátodo) | $\text{CuSO}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{impurezas}$ | Cu impuro (ânodo). O cátodo da célula é fabricado de cobre de elevada pureza (ver fig. 7.21).

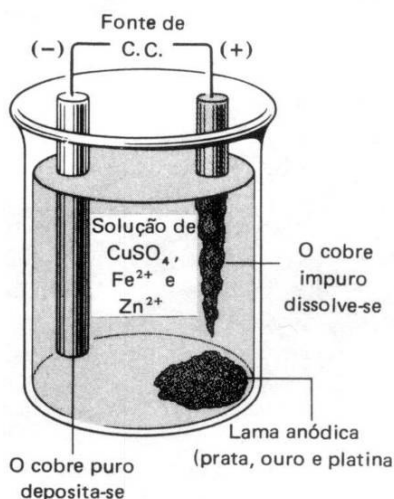
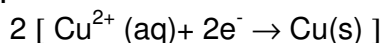


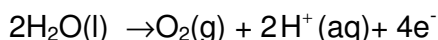
Figura 7.21 - Purificação do cobre por eletrolise.

São então intercalados por finas chapas de cobre eletrolítico, denominadas chapas de partida. Aplicando-se uma corrente elétrica controlada, apenas o cobre se separa do ânodo e viaja através do eletrólito até depositar-se nas placas iniciadoras (o cátodo), constituindo-se no cátodo de cobre, com pureza superior a 99,99%. Impurezas tais como Fe, Ni, As, Sb e Bi permanecem na solução. Somente os íons Fe^{2+} e Cu^{2+} passam à solução. Se houvesse apenas impurezas de Fe e Ag a tendência de oxidação diminui do Fe à Ag. A oxidação da Ag é difícil e assim na medida que o anodo se dissolve, precipita Ag, Au e vestígios de Pt, metais que não se oxidam, e sempre e quando o processo seja eficiente, obtém-se esse lodo anódico (que consiste numa fina lama de metais nobres) cujo valor paga todos os custos do processo de refino e o lucro é o cobre. As reações do processo eletrolítico são

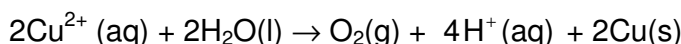
No cátodo o cobre se reduz:



No ânodo a água se oxida:



Reação global:



Normalmente, o produto final originário da produção de cobre é o cátodo refinado e os vergalhões de cobre, cuja produção é vendida quase que inteiramente para a indústria de transformação do cobre. Já esta indústria, processa o cátodo ou o vergalhão e, através de processos de laminação, extrusão, forjagem, fundição e metalurgia do pó, obtém-se uma larga variedade de produtos tais como fios e cabos elétricos, chapas, tiras, tubos e outras aplicações.

7.13 Referências bibliográficas do capítulo

- BRADY, J. E.; HUMISTON, G. E. **Química Geral**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996. V. 1,2.
- DUFFEY, George. H. **Química física**. New York: McGraw-Hill, 1965.
- GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

- MAHAN, B. H; MYERS, R. J. **Química**: um curso universitário. 4. ed. São Paulo: E. Blucher, 1997.
- RUSSELL, J. B. **Química geral**. 2. ed. São Paulo: Makron Books, 1994. V. 1,2.
- SIENKO, M. J.; PLANE, R. A. **Química**: principios y aplicaciones. México: McGraw-Hill, 1990.
- TIPLER, Paul A. **Física para cientistas e engenheiros**. Rio de Janeiro: LTC, 1995. V. 3.

LISTA DE EXERCÍCIOS

ELETROQUÍMICA

- 1.) Quantos minutos levaria para se remover todo o cromo de 500 cm^3 de uma solução $0,270 \text{ M}$ de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, por uma corrente de $3,00 \text{ A}$? **R=434min**
- 2.) Uma solução aquosa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, foi eletrolisada por um período de 6h. São depositados no cátodo $21,325 \text{ g}$ de cobre. Calcule a corrente da eletrólise. **R=3A**
- 3.) Calcule o potencial padrão do eletrodo cloro/íon cloro ($\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$) quando a pressão parcial do Cl_2 for $10,0 \text{ atm}$ e a concentração do íon cloro é $1 \times 10^{-3} \text{ M}$. **R: $\epsilon=1,567 \text{ V}$**
- 4.) Uma solução de sulfato de níquel, NiSO_4 , foi eletrolizada durante $1,50 \text{ h}$ entre eletrodos inertes. Se foram depositados $35,0 \text{ g}$ de níquel, qual o valor da corrente média? **R=21,31A.**
- 5.) Quantos gramas de Cl_2 se produzem mediante a eletrólise de NaCl fundido com uma corrente de $1,00 \text{ A}$ durante 5 min ? **R: $m_{\text{Cl}_2}=0,106 \text{ g}$**
- 6.) Determine o potencial padrão de eletrodo (em relação ao hidrogênio) para um eletrodo de cromo em uma solução contendo 2 g de íons Cr^{2+} por litro. **R: $\epsilon=0,955 \text{ V}$**
- 7.) Calcule o valor de ϵ° para cada uma das seguintes células a 25°C :
 - a) $\text{Zn}_{(s)} \mid \text{Zn}_{(aq)}^{2+} \parallel \text{I}_{(aq)}^- \mid \text{I}_{2(aq)} \mid \text{Pt}_{(s)}$
 - b) $\text{Mg}_{(s)} \mid \text{Mg}_{(aq)}^{2+} \parallel \text{Ag}_{(aq)}^+ \mid \text{Ag}_{(s)}$
 - c) $\text{Al}_{(s)} \mid \text{Al}_{(aq)}^{3+} \parallel \text{H}_{(aq)}^+ \mid \text{H}_{2(aq)} \mid \text{Pt}_{(s)}$
 - d) $\text{Ag}_{(s)} \mid \text{Ag}_{(aq)}^+ \parallel \text{Cl}_{(aq)}^- \mid \text{Cl}_{2(g)} \mid \text{Pt}_{(s)}$
- 8.) Explique as seguintes eletrólises:
 - a) $\text{Na}_2\text{SO}_{4(aq)}$
 - b) $\text{CuCl}_{2(aq)}$
 - c) $\text{CuSO}_{4(aq)}$
 - d) $\text{HCl}_{(aq)}$
 - e) $\text{Al}_{(l)}$
 - f) $\text{Mg}_{(l)}$
 - g) $\text{H}_2\text{SO}_{4(aq)}$
 - h) $\text{NaCl}_{(l)}$
 - i) $\text{NaCl}_{(aq)}$
- 9.) Descreva as células galvânicas comerciais primárias e secundárias .
- 10.) Descreva os tipos de eletrodos utilizados em células galvânicas.
- 11.) Uma célula eletroquímica foi construída de tal forma que em um lado foi colocado um eletrodo de níquel puro em contato com uma solução contendo íons Ni^{2+} com uma concentração de $3 \times 10^{-3} \text{ M}$. O outro lado da célula consiste de um eletrodo de ferro puro imerso em uma solução de íons Fe cuja concentração é $0,1 \text{ M}$.
 - a) Faça uma representação gráfica da célula e descreva cada parte do sistema.
 - b) Faça uma distinção clara entre o ânodo e o cátodo em função do movimento dos elétrons.
 - c) Em qual temperatura o potencial de célula entre os dois eletrodos será $+0,140 \text{ V}$?
R: $T=77,82^\circ \text{C}$

d) Se posteriormente construirmos uma célula eletrolítica com eletrodos de ferro imersos em soluções aquosas de NaCl. Calcular a massa de metal consumido anodicamente pela passagem de 1A durante um ano. **R: $m_{Fe}=9,13g$**

12.) Utilizando os dados da tabela 7.1 de potenciais padrão de redução construa uma pilha que forneça um potencial de célula de aproximadamente 2,47V e cujo cátodo seja de prata pura. Escreva o diagrama de célula e as semi-reações. **R: $\epsilon=1,67V$**

13.) O que é uma ponte salina? Qual é sua função numa célula galvânica?

14.) Faça uma distinção clara entre uma pilha e uma célula eletrolítica.

15.) Descreva todas as diferenças que se pode pensar entre as conduções metálica e eletrolítica.

Resolva os problemas: 18.5, 18.7, 18.15, 18.19, 18.21, 18.22, 18.23 e 18.26 do Russell, vol. 2.